

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-329497

(43)Date of publication of application : 15.11.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/62
C08F 2/22

(21)Application number : 2001-133103

(71)Applicant : NIPPON A & L KK

(22)Date of filing : 27.04.2001

(72)Inventor : NAITO HITOSHI
NISHIOKA TOSHITAKA
ITAGAKI MAKOTO

(54) BINDER FOR NEGATIVE ELECTRODE OF SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a binder for a negative electrode of a secondary battery, which permits providing a negative electrode for a nickel hydrogen secondary battery good in adhesion of a negative electrode mix to a current collector and excellent in electrolyte resistance and providing a secondary battery excellent in cycle properties upon assembly of the battery.

SOLUTION: The binder for a negative electrode of a nickel-hydrogen secondary battery is composed of a copolymer latex obtained by emulsion- polymerizing 100 pts.wt. in total of a monomer mixture composed of 20-60 wt.% of an aliphatic conjugated diene monomer, 1-10 wt.% of an ethylenically unsaturated carboxylic acid monomer and 30-79 wt.% of any other monomer copolymerizable therewith in the presence of a 4-methylcyclohexene and 1- methylcyclohexene and having an unsaturated bond in its ring.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-329497

(P2002-329497A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース(参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	C 4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/22		C 0 8 F 2/22	5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2001-133103(P2001-133103)	(71) 出願人	399034220 日本エイアンドエル株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番33号
(22) 出願日	平成13年 4 月27日 (2001. 4. 27)	(72) 発明者	内藤 等 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番98号 日 本エイアンドエル株式会社内
		(72) 発明者	西岡 利森 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番98号 日 本エイアンドエル株式会社内
		(72) 発明者	板垣 誠 愛媛県新居浜市菊本町 2 丁目10番 2 号 日 本エイアンドエル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池負極用バインダー

(57) 【要約】

【課題】 負極合剤の集電体への付着が良好でかつ耐電解液性に優れたニッケル水素二次電池負極が得られ、また電池に組み立てた際にサイクル性に優れた二次電池を得ることの可能な二次電池負極用バインダーの提供。

【解決手段】 脂肪族共役ジエン系単量体 20～60重量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体 1～10重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体 30～79重量%からなる単量体合計 100重量部を、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、4-メチルシクロヘキセン、1-メチルシクロヘキセンから選ばれた環内に不飽和結合を1つ有する環状の不飽和炭化水素の存在下で乳化重合して得られた共重合体ラテックスからなるニッケル水素二次電池負極用バインダー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】脂肪族共役ジエン系単量体20～60重量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体1～10重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体30～79重量%からなる単量体合計100重量部を、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、4-メチルシクロヘキセン、1-メチルシクロヘキセンから選ばれた環内に不飽和結合を1つ有する環状の不飽和炭化水素の存在下で乳重合して得られた共重合体ラテックスからなることを特徴とするニッケル水素二次電池負極用バインダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はニッケル水素二次電池負極用バインダーに関する。

【0002】

【従来の技術】ニッケル水素二次電池は同一サイズのニッケルカドミウム二次電池と比較して、カドミウムを使用しない点で環境にクリーンであり、さらに放電容量が大きく電子機器をより長時間駆動させることが可能な優れた特徴を有している。またニッケル水素二次電池はリチウムイオン二次電池と比較した場合は、重量エネルギー密度では劣るものの、体積エネルギー密度はほぼ同等であり、安価に供給されることから、近年の小型携帯電子機器等の駆動電源として重要性が増している。

【0003】ニッケル水素二次電池はニッケル化合物を正極活物質とした正極と、負極活物質である水素を低圧力において可逆的に吸蔵・放出することが可能な水素吸蔵合金を主とする負極から構成されている。

【0004】このニッケル水素二次電池の負極の製造方法としては、これまで以下のものが提案されている。

(1) 水素吸蔵合金粉末を導電性粉末とともに焼結して電極とする方法。

(2) 水素吸蔵合金粉末をバインダーを使用せずに三次元金属多孔体に充填して電極とする方法。

(3) 水素吸蔵合金粉末をバインダーによって導電性支持体に保持させて電極とする方法。

これらの方法の中で(1)の焼結方法は焼結時に水素吸蔵合金表面が酸化されて不導体化し、電極の導電率が下がり、放電電圧の低下を招くという不都合がある。また、(2)の方法は、三次元金属多孔体が高価であることに加えて、電極容量に寄与しない部分が多くなるため電池容量を十分大きく出来ないという問題がある。上述した中ではバインダーを用いる(3)の方法が、電極性能、製造作業性およびコスト面で優れた負極の製造方法である。

【0005】バインダーを用いる(3)の方法については、はじめに所定粒径の水素吸蔵合金粉末と、所定粒径の導電剤粉末、所定量の増粘剤水溶液、バインダー、他添加剤等を加えて全体を混練して合剤スラリーを調製す

る。その後この合剤スラリーを導電性支持体に塗着したのち乾燥し、更に例えばロール圧延を行って所定の厚みに調整して、所定形状に裁断することにより水素吸蔵合金粉末を含む合剤を担持したニッケル水素二次電池負極(水素吸蔵合金電極)が製造されている。このなかで、バインダーは最終的な電極の性能に大きな影響を与えている。

【0006】このバインダーについては、従来はポリフッ化ビニリデン(PVDF)をはじめとしたフッ素系のポリマーが用いられていたが、フッ素系ポリマーに替わってスチレン-ブタジエン系共重合ラテックス(以下、共重合体ラテックスという)を用いることにより、二次電池の放置中の自己放電を抑制しオープン電圧の低下が抑止される(特開平10-247492号公報)など、本分野において共重合体ラテックスは優れた性能を発揮することが知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ニッケル水素二次電池の負極製造に際して水素吸蔵合金粉末をバインダーによって導電性支持体に保持させて電極を製造する場合は、水素吸蔵合金粉末を導電性支持体に強固に保持させる必要がある。共重合体ラテックスはこれまでのフッ素系ポリマーと比較して水素吸蔵合金粉末、導電剤粉末や集電体などの負極材料と優れた接着性能を示すが、近年の電池製造技術、周辺材料の進歩を鑑みると、共重合体ラテックスの更なる性能向上によるニッケル水素二次電池負極性能の向上が期待されていた。

【0008】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の共重合体ラテックスをバインダーとして使用することにより、上記課題が解決されることを見出して本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は脂肪族共役ジエン系単量体20～60重量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体1～10重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体30～79重量%からなる単量体合計100重量部を、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、4-メチルシクロヘキセン、1-メチルシクロヘキセンから選ばれた環内に不飽和結合を1つ有する環状の不飽和炭化水素の存在下で乳重合して得られた共重合体ラテックスからなることを特徴とするニッケル水素二次電池負極用バインダーを提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳しく説明する。

【0010】本発明における共重合体ラテックスは、脂肪族共役ジエン系単量体、エチレン性不飽和カルボン酸単量体およびこれらと共重合可能な他の単量体を乳重合して得られるものである。

【0011】脂肪族共役ジエン系単量体としては、1、

3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、
2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-
1, 3-ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、置
換および側鎖共役ヘキサジエンなどが挙げられ、1種
または2種以上用いることができる。特に1, 3-ブタ
ジエンが好ましい。

【0012】エチレン系不飽和カルボン酸単量体として
は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン
酸、フマル酸、イタコン酸などのモノまたはジカルボ
ン酸（無水物）等が挙げられ、1種または2種以上用い
ることができる。

【0013】これらと共重合可能な他の単量体として
は、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、
不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体、ヒドロキシ
アルキル基を含有する不飽和単量体、不飽和カルボン酸
アミド単量体等が挙げられ、これらは1種または2種以
上用いることができる。

【0014】芳香族ビニル系単量体としては、スチレ
ン、 α -メチルスチレン、メチル α -メチルスチレン、
ビニルトルエンおよびジビニルベンゼン等が挙げられ、
1種または2種以上用いることができる。特にスチレン
が好ましい。

【0015】シアン化ビニル系単量体としては、アクリ
ロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロ
ニトリル、 α -エチルアクリロニトリルなどが挙げられ、
1種または2種以上用いることができる。特にアクリ
ロニトリル、メタクリロニトリルが好ましい。

【0016】不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体
としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレ
ート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブ
チルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ジメチル
フマレート、ジエチルフマレート、ジメチルマレ
ート、ジエチルマレート、ジメチルテラコネート、モノ
メチルフマレート、モノエチルフマレート、2-エチル
ヘキシルアクリレート等が挙げられ、1種または2種以
上用いることができる。特にメチルメタクリレートが好
ましい。

【0017】ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単
量体としては、 β -ヒドロキシエチルアクリレート、 β -
ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロ
ピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、
ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメ
タクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメ
タクリレート、ジ-（エチレンジグリコール）マレエート、
ジ-（エチレンジグリコール）イタコネート、2-ヒド
ロキシエチルマレエート、ビス（2-ヒドロキシエチル）
マレエート、2-ヒドロキシエチルメチルフマレートな
どが挙げられ、1種または2種以上用いることができ
る。特に β -ヒドロキシエチルアクリレートが好まし
い。

【0018】不飽和カルボン酸アミド単量体としては、
アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールア
クリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N,
N-ジメチルアクリルアミド等が挙げられ、1種または
2種以上用いることができる。特にアクリルアミドが好
ましい。

【0019】さらに、上記単量体の他に、エチレン、ブ
ロビレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビ
ニル、塩化ビニリデン等、通常の乳化重合において使用さ
れる単量体は何れも使用可能である。

【0020】上記重合性単量体組成は、脂肪族共役ジ
エン系単量体20～60重量%、エチレン系不飽和カルボ
ン酸単量体1～10重量%およびこれらと共重合可能な
他の単量体30～79重量%からなる。

【0021】脂肪族共役ジエン系単量体が20重量%未
満では本発明の共重合体ラテックスをバインダーとして
含む合剤ペーストを集電体に塗布した際に合剤ペースト
と集電体間での十分な接着性が得られず、また60重量
%を超えると合剤ペーストを集電体に塗布して電池負極
を製造した際に耐電解液性が低下する問題が見られる
ので好ましくない。好ましくは30～55重量%である。

【0022】エチレン系不飽和カルボン酸単量体が1重
量%未満では共重合体ラテックス自身および共重合体ラ
テックスをバインダーとして含む合剤ペーストの安定性
が劣る可能性があり、また10重量%を超えるとラテッ
クスの粘度が高くなり、共重合体ラテックス自身の取り
扱い上の問題を生じる可能性があるため好ましくない。
好ましくは1～7重量%である。

【0023】共重合可能な他の単量体が30重量%未満
では本発明の共重合体ラテックスをバインダーとして含
む合剤ペーストを集電体に塗布して電池負極を製造した
際に耐電解液性が低下し、また79重量%を超えると合
剤ペーストを集電体に塗布した際に水素吸蔵合金、導電
剤、集電体間との接着性が劣り好ましくない。好ましく
は38～69重量%である。

【0024】本発明においては、上記単量体を乳化重
合する際に、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロ
ヘプテン、4-メチルシクロヘキセン、1-メチルシク
ロヘキセンから選ばれた環内に不飽和結合を1つ有する
環状の不飽和炭化水素乳剤重合の存在下で乳化重合する
ことが必要である。また、該不飽和炭化水素の使用割合に
ついては特に制限はないが、上記単量体合計100重量
部に対して0.1～50重量部である。0.1重量部未
満では本発明効果の発現が不十分であり、また50重量
部を超えると未反応物として残留する該化合物の量も相
対的に増加し、その回収にかかるエネルギーが多くなる
ため好ましくない。好ましくは0.5～30重量部であ
る。

【0025】また、本発明においては必要に応じて従来
公知の連鎖移動剤、例えばn-ヘキシルメルカプタン、

n-オクチルメルカプタン、t-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ステアрилメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、ジメチルキシントゲンジスルファイド、ジイソプロピルキシントゲンジスルファイドなどのキシントゲン化合物、 α -メチルスチレンジイマー、タービノレンや、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のチウラム系化合物、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール等のフェノール系化合物、アリールアルコール等のアリール化合物、ジクロロメタン、ジブロモメタン、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素化合物、 α -ベンジルオキシスチレン、 α -ベンジルオキシアクリロニトリル、 α -ベンジルオキシアクリルアミド等のビニルエーテル、トリフェニルエタン、ペンタフェニルエタン、アトロレイン、メタアトロレイン、 α -ベンジロキシスチレン、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、2-エチルヘキシルチオグリコレート等の1種又は2種以上を使用することもできる。これら連鎖移動剤の使用量については何ら制限はなく、共重合体ラテックスに求められる性能に応じて適宜調整することができるが、好ましくは単量体混合物100重量部に対して0.05〜10重量部である。

【0026】本発明において、共重合体ラテックスを乳化重合して得る際に、通常の乳化剤が用いられる。乳化剤としては高級アルコールの硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸塩、非イオン性界面活性剤の硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤あるいはポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルフェニルエーテル型、アルキルエーテル型等の非イオン性界面活性剤が1種又は2種以上で用いられる。

【0027】また、本発明においては重合開始剤として、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の水溶性開始剤、レドックス系開始剤あるいは、過酸化ベンゾイル等の油溶性開始剤が使用できる。

【0028】共重合体ラテックスの重合にあたっては、単量体ならびにその他の成分の添加方法については特に制限するものではなく、一括添加方法、分割添加方法、連続添加方法の何れでも採用することができ、また、本発明においては、一段重合、二段重合又は多段階重合等何れも採用することができ。

【0029】また、上記共重合体ラテックスの数平均粒子径には特に制限はないが、好ましくは50〜250nm、好ましくは70〜200nmである。

【0030】ニッケル水素二次電池の負極製造に際して、本発明のバインダーとともに使用される水素吸蔵合金については、ニッケル水素二次電池用として用いられるものであれば特に制限無く使用可能である。水素吸蔵

合金の具体例を挙げるとLaNi₅系合金、MnNi₅系合金(Mnはミッシュメタルの略)、ZrNi₅系合金、TiNi系合金などである。これら水素吸蔵合金は、コスト低減、酸化防止、微粉化防止、サイクル寿命改善、耐食性向上、耐アルカリ腐食性改善、初期容量改善、ガス発生抑制、水素解離平衡圧低下、高容量化、高寿命化などを目的として主合金成分金属の一部を他金属原子へ置換、合金の表面処理などの手法とあわせて、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。水素吸蔵合金の形状としては、通常機械的に粉砕、或いは水素ガスの吸蔵・放出により微粉化した平均粒径10〜50 μ m程度の粉末が用いられる。

【0031】また、ニッケル水素二次電池の負極製造に際して、本発明のバインダーとともに使用される他の導電剤、集電体、増粘剤、撥水剤、他添加剤などの合剤・負極材料についても、ニッケル水素二次電池用として用いられるものであれば特に制限無く使用可能である。

【0032】本発明の共重合体ラテックス、水素吸蔵合金粉末、導電剤粉末、増粘剤、撥水剤、他添加剤からなる負極用合剤スラリーを集電体に塗布する方法としてはリバースロール法、グラビア法、グラビヤ法、エアナイフ法など任意のコーターヘッドを用いることができ、また乾燥方法としては放置乾燥や、送風乾燥機、温風乾燥機、赤外線加熱機、遠赤外線加熱機などが使用できる。

【0033】さらに、本発明のバインダーを用いて作った負極を用いてニッケル水素二次電池を製造する際に使用される正極活性物質、正極用バインダー、集電体、セパレーター、電解液、端子、絶縁体、電池容器等については既存のものが特に制限無く使用可能である。また最終的な電池形態についても、制限無く円筒形ニッケル水素二次電池、角形ニッケル水素二次電池のどちらにも使用することができる。さらに、本発明の共重合体ラテックスを正極用バインダーとして使用することも可能である。

【0034】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を変更しない限り、これらの実施例に限定されるものではない。なお実施例中、割合を示す部および％は重量基準によるものである。また実施例における諸物性の評価は次の方法に拠った。

【0035】数平均粒子径測定

共重合体ラテックスの数平均粒子径は動的分散法により測定した。尚、測定に際しては、LPA-3000/3100(大塚電子製)を使用した。

【0036】非重合体ラテックスの作成

耐圧性の重合反応機に、純水125部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.8部、過硫酸カリウム2.2部を仕込み、十分攪拌した後、表1に示す1段目の各単量体およびシクロヘキセン6部、 α -メチルスチレン

の低沸点 10

テックス

シメチル 20

面に塗布 30

面に塗布 30

【0039】往善洗

と羽色板の裏面にサインを用いて、合判屋から集電仕

【0040】耐雪解凍性

上記と同様にして、基盤目の切り込みを入れた角板を、

【0041】サイクル性

これらの実施例1～3、比較例1～4の各負極を、注

[0042]

【表1】

[illegible]

に傷れたニッケル水素二次電池が得られ、また電

に組み立てた際にサイクル性に優れた二次電池を得ることが出来るものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 AA05 KA14
5H050 AA07 BA14 CA03 CB16 DA03
DA11 EA28 GA11 HA01